

(19)日本国特許庁(J P)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-215618

(43)公開日 平成6年(1994)8月5日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/00	H	7244-5G		
C 0 8 K 7/02	K C J	7242-4J		
C 3 0 B 29/62	J	8216-4G		
H 0 1 B 1/20	Z	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-20592  
 (22)出願日 平成5年(1993)1月12日

(71)出願人 000219576  
 東海カーボン株式会社  
 東京都港区北青山1丁目2番3号  
 (72)発明者 杉原 孝臣  
 静岡県御殿場市川島田940-5  
 (74)代理人 弁理士 高畑 正也

(54)【発明の名称】 T i C ウィスカーを含む導電性樹脂組成物の製造方法

(57)【要約】

【目的】 好適な導電性能と優れた材質強度を備え、体積含有率を一定範囲で微調整することが可能なT i C ウィスカーを含む導電性樹脂組成物の製造方法を提供する。

【構成】 T i C ウィスカーをマトリックス樹脂と複合化する工程で、直径0.3~2.0 μm、長さ5~50 μm の範囲内で異なるアスペクト性状のT i C ウィスカーを配合使用し、かつT i C ウィスカーの体積含有率(Vf)を5~35%の範囲内で微調整する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $TiC$  ウィスカーをマトリックス樹脂と複合化する工程において、直径  $0.3 \sim 2.0 \mu m$ 、長さ  $5 \sim 50 \mu m$  の範囲内で異なるアスペクト性状の  $TiC$  ウィスカーを配合使用し、かつ  $TiC$  ウィスカーの体積含有率 (VF) を  $5 \sim 35\%$  の範囲内で調整することを特徴とする  $TiC$  ウィスカーを含む導電性樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた導電性能と材質強度を兼備し、体積抵抗率を一定範囲内で微調整することが可能な  $TiC$  ウィスカーを含む導電性樹脂組成物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 導電性を付与したプラスチック材は、電子機器やその部品の静電防止、電波吸収、電磁波シールド等の部材として汎用されている。従来、プラスチック材料に導電性を付与する手段としては、マトリックス樹脂成分中に導電性物質を分散して充填複合成形する方法が主要な技術とされており、導電性物質として銅、鉄、ニッケルなどの粉末、繊維もしくは箔片といった金属系フィラー、カーボンブラック、黒鉛粉末あるいは炭素繊維のよう炭素系フィラー等が単独または複合的に使用に供されている (例えば特開第 55-160881 号公報、同 57-123858 号公報、同 58-73198 号公報、同 63-301596 号公報等)。

【0003】 上記の導電性プラスチック材は優れた導電性能を発揮するものの、材質強度がマトリックス樹脂に大きく依存するため高強度の組織が得られない難点がある。このため、過酷な条件下に曝される用途に対しては適用が制約される問題点があった。本発明者はこのような欠点を解消し、好適な導電性能と優れた材質強度を備える複合系の導電材料として、 $TiC$  ウィスカーをマトリックス樹脂中に均質分散してなる組成の導電性プラスチック材を開発し、既に特願平 3-283899 号として提案した。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記した先願技術に係る  $TiC$  ウィスカー強化系の導電性プラスチック材によれば  $TiC$  または  $Ti$  と  $C$  との間で結合組織に基づく独特の導電機構を介してマトリックス樹脂に好適な導電性能を付与することができ、この際複合化する  $TiC$  ウィスカーの体積含有率 (VF) を変動させて導電性の度を調整することもできる。ところが、 $TiC$  ウィスカーの体積含有率 (VF) を変動させることによる導電性の制御には限界があり、微妙な範囲で導電特性を調整することができない難点がある。

【0005】 本発明の目的は、好適な導電性能と優れた材質強度を備え、体積抵抗率を一定範囲内で微調整する

ことが可能な  $TiC$  ウィスカーを含む導電性樹脂組成物の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するための本発明による  $TiC$  ウィスカーを含む導電性樹脂組成物の製造方法は、 $TiC$  ウィスカーをマトリックス樹脂と複合化する工程において、直径  $0.3 \sim 2.0 \mu m$ 、長さ  $5 \sim 50 \mu m$  の範囲内で異なるアスペクト性状の  $TiC$  ウィスカーを配合使用し、かつ  $TiC$  ウィスカーの体積含有率 (VF) を  $5 \sim 35\%$  の範囲内で調整することと構成上の特徴とする。

【0007】 本発明の導電性フィラーとなる  $TiC$  ウィスカーは、とくにその製造履歴に限定はない。したがって、例えば、ハロゲン化チタンに一酸化炭素あるいは四塩化炭素を反応させる公知の方法や、本出願人により開発された二酸化チタンまたは/およびチタン酸アルカリ金属塩からなるチタン源原料に特定量の炭材原料および遷移金属塩化物を混合して加熱反応させる方法 (特開平 4-193800 号公報) 等によって製造された  $TiC$  ウィスカーを使用することができる。しかし、 $TiC$  ウィスカーの形態として、直径  $0.3 \sim 2.0 \mu m$ 、長さ  $5 \sim 50 \mu m$  の範囲のアスペクト性状を対象に選択使用する。

【0008】 マトリックス樹脂としては、例えばフェノール系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系、ジエリルフタレート系、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、四弗化エチレンなど各種の熱硬化性または熱可塑性の樹脂類を挙げることができるが、本発明の目的にはエポキシ系樹脂が好適に使用される。

【0009】 マトリックス樹脂に対する  $TiC$  ウィスカーの複合比率は、 $TiC$  ウィスカーの体積含有率 (VF) として  $5 \sim 35\%$  の範囲に設定する。この体積含有率が  $5\%$  未満であるとか好適な導電性ならびに材質強度を付与することが困難となり、また  $35\%$  を越えると複合段階で  $TiC$  ウィスカーとマトリックス樹脂の間に空隙が生じて複合特性が劣化する。

【0010】 本発明の  $TiC$  ウィスカーを含む導電性樹脂組成物は、次のようにして製造することができる。 $TiC$  ウィスカーの体積含有率 (VF) が  $5 \sim 10\%$  の樹脂組成物を対象とする場合には、予め硬化剤、硬化促進剤等を混合したマトリックス樹脂液を攪拌しながら  $TiC$  ウィスカーを少量ずつ加えて混合する。ついで混合物をローリ混練装置等により十分に混練して均一に分散させ、真空下で脱泡処理して金型に入れる。金型中で再度真空脱泡し、プレス成形を施したのち所定の温度で樹脂成分を硬化して複合硬化化する。

【0011】 また、 $TiC$  ウィスカーの体積含有率 (VF) が  $10\%$  を越え  $35\%$  までの樹脂組成物を対象とする場合には、 $TiC$  ウィスカーを例えばポリビニルアルコー

ルのようなバインダー成分を溶解した水に分散させたのち加圧濾過し、濾過ケーキを乾燥して所定形状に加工する。得られたT i Cウイスキープリフォームの表面を平滑処理し、必要に応じてバインダー液を吹きつけて乾燥したのちマトリックス樹脂液中に浸して真空脱気し、引き続き加圧してT i Cウイスキープリフォームの組織内部にマトリックス樹脂液を強制含浸する。含浸処理後の複合成形体を金型に入れ、加熱硬化する。

【0012】上記の複合化工程において、導電性フィラーとなるT i Cウイスキーとして直径0.3~2.0  $\mu$ m、長さ5~50  $\mu$ mの範囲内で異なるアスペクト形状のものを複数種類、適宜に配合使用することが本発明の主要な要件となる。実施態様としては、例えば直径0.3~0.5  $\mu$ mで長さ5~10  $\mu$ m、直径0.5~1.5  $\mu$ mで長さ10~30  $\mu$ m、および直径1.0~2.0  $\mu$ mで長さ25~50  $\mu$ mといったアスペクト形状の異なる3種のT i Cウイスキーを分別選定し、目的とする導電性樹脂組成物の体積抵抗率に応じて調整使用する。したがって、前記範囲のアスペクト形状を備えるT i Cウイスキーを1種類使用した場合に、導電性能の微調整をおこなうことができない。なお、アスペクト形状を直径0.3~2.0  $\mu$ m、長さ5~50  $\mu$ mの範囲内とする理由は、この範囲のアスペクト形状が特に導電性能の微調整化に有効であること、この範囲を越える直径および長さを有するT i Cウイスキーを製造することが困難なためである。

#### 【0013】

【作用】T i Cウイスキーは立方晶系の針状単結晶からなる微細な繊維状物質で、極めて高い硬度を有する超硬物質であり、また組成的にT i-CまたはT i-T i間の結合組織に基づく独特の導電機構を示す。したがって、この超硬繊維形態がマトリックス樹脂を複合強化することにより高度の材質強度を与え、同時に無数の接触点が介在する状態で均質分散することによって優れた導電性能が付与されるが、本発明によればマトリックス樹脂との複合段階で特定範囲内でアスペクト形状の異なるT i Cウイスキーを配合使用し、かつその体積含有率(Vf)を5~35%に調整することにより、組織内部におけるT i Cウイスキーの相互接触度合を微妙に変動させることができる。

【0014】このようなT i Cウイスキーの配合調整と含有率制御による作用を介して、得られる導電性樹脂組成物の体積抵抗率を $1 \times 10^{-2} \sim 10^{-3}$ の範囲で所望の値に微調整することが可能となる。

#### 【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明するが、各例において用いたT i Cウイスキーのアスペクト形状は次のとおりである。

A性状：直径0.3~0.5  $\mu$ m、長さ5~15  $\mu$ m

B性状：直径0.5~1.5  $\mu$ m、長さ10~30  $\mu$ m

C性状：直径1.0~2.0  $\mu$ m、長さ25~50  $\mu$ m

D性状：直径0.3~2.0  $\mu$ m、長さ5~50  $\mu$ m  
【0016】実施例1~3

予め83.3gのエポキシ樹脂液に16.7gの硬化剤を配合したマトリックス樹脂液を攪拌しながら、A性状、B性状およびC性状のT i Cウイスキーを配合比率を変えて少しずつ添加し、攪拌を継続して十分に混合した。ついで、混合物を3本ロール混練装置（ロール間隔0.2mm）により10分間混練し、真空脱泡して表面に離型剤を塗布した金型に充填した。金型中の充填物を再び真空脱泡したのち、100kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えてプレス処理を施し、引き続き80℃で2時間、150℃で2時間の加熱条件で樹脂成分を硬化させて体積含有率(Vf)10%の導電性樹脂組成物を製造した。製造した各導電性樹脂組成物の体積抵抗率を測定し、結果をT i Cウイスキーの配合比率および体積含有率に対比させて表1に示した。なお、体積抵抗率の測定は、ASTM D257によった。

#### 【0017】比較例1~2

T i Cウイスキーとして、A性状およびD性状のものを各単独で使用し、その他の条件は実施例1と同様にして体積含有率(Vf)10%の導電性樹脂組成物を製造した。得られた各導電性樹脂組成物の体積含有率を測定し、その結果を表1に併載した。

#### 【0018】実施例4~9

ポリビニルアルコール1重量%を溶解した水1.5 l中に、A性状、B性状およびC性状のT i Cウイスキーを配合比率を変えて100g投入し、ジュースミキサー中で3分間攪拌分散させた。分散液を加圧濾過装置により3kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で加圧濾過し、得られた濾過ケーキを80℃の温度で乾燥した。ついで、バンドソーにより板状に切削加工し、表面をサンドペーパーにより平滑面に仕上げてT i Cウイスキープリフォームを形成した。このプリフォームに濃度1重量%のポリビニルアルコール水溶液を吹きつけて110℃の温度で乾燥させたのち含浸容器にセットし、これにエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製「エポコート828」）100重量部と硬化剤（油化シェルエポキシ（株）製「エビキュア2」）20重量部を配合し真空脱泡したマトリックス樹脂液を注入して10mmHgの減圧下で十分に真空脱気し、さらにオートクレーブに移して5kg/cm<sup>2</sup>の圧力をかけながら1時間加圧含浸した。含浸処理後の複合成形体を金型に入れ、ゲージ圧5kg/cm<sup>2</sup>で加圧し、そのまま80℃の温度で2時間、150℃の温度で2時間加熱処理して樹脂成分を硬化させた。このようにして体積含有率約20%および約30%の導電性樹脂組成物を製造した。得られた各導電性樹脂組成物の体積抵抗率を測定し、その結果をT i Cウイスキーの配合比率および体積含有率と対

比させて表1に併載した。

【0019】比較例3～6

T i C ウィスカーとして、B性状、C性状、D性状のものを各単独で使用し、その他の条件は実施例4と同様にして体積含有率(Vf)が約20%および約30%の導電性\*

\*樹脂組成物を製造した。得られた各導電性樹脂組成物の体積抵抗率を測定し、結果を表1に併載した。

【0020】

【表1】

例NO.	T i C ウィスカーの配合 (wt%)				体積含有率 (Vf%)	体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
	A性状	B性状	C性状	D性状		
実施例1	20	20	60	—	10	$7.1 \times 10^{-3}$
" 2	20	40	40	—	10	$8.2 \times 10^{-3}$
" 3	20	60	20	—	10	$1.0 \times 10^{-3}$
" 4	20	20	60	—	19.2	$3.5 \times 10^{-3}$
" 5	60	20	20	—	18.9	$4.2 \times 10^{-3}$
" 6	30	40	30	—	19.9	$4.7 \times 10^{-3}$
" 7	33.3	33.3	33.4	—	29.0	$1.6 \times 10^{-3}$
" 8	40	20	40	—	29.5	$1.8 \times 10^{-3}$
" 9	20	40	40	—	27.8	$1.9 \times 10^{-3}$
比較例1	—	—	—	100	10	$1.4 \times 10^{-3}$
" 2	100	—	—	—	10	$2.3 \times 10^{-3}$
" 3	—	—	—	100	20.5	$5.7 \times 10^{-3}$
" 4	—	100	—	—	20.3	$6.2 \times 10^{-3}$
" 5	—	—	—	100	27.9	$2.5 \times 10^{-3}$
" 6	—	—	100	—	28.8	$3.0 \times 10^{-3}$
ブランク	—	—	—	—	—	$1.0 \times 10^5$

【0021】表1の結果から、本発明により製造された 30 実施例による導電性樹脂組成物は比較例品に比べて体積抵抗率が変動幅が小さく、導電性能が微調整されていることが認められる。

【0022】

【発明の効果】以上のとおり、本発明に従えば導電フィラーとしてアスペクト性状の異なるT i C ウィスカーを

配合使用し、かつT i C ウィスカーの体積含有率(Vf)を調整することにより体積抵抗値を一定範囲内で所望の値に微調整された導電性樹脂組成物を製造することができる。また、材質全体として高水準の導電性能と材質強度を兼ねているから、特に過酷な条件下で使用される静電防止材、電波吸収材、電磁波シールド材等の部材として有用性が期待される。